

POWERED BY **Dialog**

Softening agent for compounding with rubber - contains alpha-olefin oligomer and/or its hydrogenated prod., inhibiting, lowering in visco-elasticity of rubber prods. at high temp
Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 7292167	A	19951107	JP 9483488	A	19940421	199602	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 9483488 A (19940421)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 7292167	A		6	C08L-021/00	

Abstract:

JP 7292167 A

A softening agent for compounding with rubber contains (A) 6-14C alpha-olefin oligomer and/or (B) its hydrogenated prod. Also claimed is a rubber compsn. contg. 100 pts. wt. of (C) rubbers and 5-200 pts. wt. of (A) and/or (B).

ADVANTAGE - The softening agent inhibits lowering in viscoelasticity of rubber prods. at high temp.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10520394

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-292167

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	K C Z			
C 0 8 K 5/01				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-83488	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月21日	(72) 発明者	栗原 敬 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 ゴム配合用軟化剤及びそれを配合したゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 高温下におかれたゴム組成物の粘弾性低下を起しにくく、かかる高温下でもゴム組成物の柔軟性を保持することができるゴム配合用軟化剤と、該軟化剤を配合してなる高温性能に優れたゴム組成物を提供すること。

【構成】 炭素数6～14の α -オレフィンオリゴマー及び/又はその水素化物を含有することを特徴とするゴム配合用軟化剤（例えば1-デセンの4量体、5量体）。ゴム（例えばエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）100重量部、及び上記の α -オレフィンオリゴマー及び/又はその水素化物5～200重量部を含有することを特徴とするゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数6～14の α -オレフィンオリゴマー及び／又はその水素化物を含有することを特徴とするゴム配合用軟化剤。

【請求項2】 炭素数6～14の α -オレフィンオリゴマー及び／又はその水素化物の100℃における動粘度が8～35cStである請求項1記載のゴム配合用軟化剤。

【請求項3】 ゴム100重量部、及び炭素数6～14の α -オレフィンオリゴマー及び／又はその水素化物5～200重量部を含有することを特徴とするゴム組成物。

【請求項4】 炭素数6～14の α -オレフィンオリゴマー及び／又はその水素化物の100℃における動粘度が8～35cStである請求項3記載のゴム組成物。

【請求項5】 ゴムがイソブチレン-イソプレンゴム、イソプレンゴム、及びエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項3又は4いずれかに記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゴム配合用軟化剤及び該軟化剤を配合したゴム組成物に関する。さらに詳しくは、ゴムの特性である粘弾性を高温環境下においても良好に維持しうるゴム配合用軟化剤と、該軟化剤を配合した高温性能に優れたゴム組成物に関するものである。本発明は、ゴム工業の分野、並びにこれに付随する自動車、機械あるいは電気工業などの分野において特に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】ゴムの加工に際して、原料配合物の粘度を低下させたり混練温度を低下させて作業能率や加工性能を改善したり、あるいは製造されたゴム製品の柔軟性を向上させることを目的として、軟化剤が使用されている。しかし、従来、軟化剤を配合したゴム製品は、高温下において粘弾性が低下するという欠点を有していた。この粘弾性低下は、残留ひずみ値の増大を招いて防振性能低下などの諸問題を引き起こす原因となる。そのため、高温下における粘弾性低下が起こりにくく高温性能に優れたゴム製品を得たい場合には、従来、粘度が比較的高い（例えば100℃の動粘度が20～35cSt程度）パラフィン系鉱油やナフテン系鉱油を軟化剤として用いていた。しかしながら、これらの軟化剤を用いた場合でも、100℃以上の高温下では粘弾性低下を十分に抑制できない。このように、従来、ゴム製品に軟化剤を配合した場合には、高温性能を両立させることは困難であり、ひいては該ゴム製品は高温下で使用できなかったり、もし使用できても、その使用方法や使用条件が制限されて煩雑であるなどの問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような状況下において、本発明は、ゴムの特性である粘弾性を高温下においても良好に維持し、低温から高温までの広い温度範囲にわたってゴム組成物の柔軟性を保持することができるゴム配合用軟化剤と、該軟化剤を配合した高温性能に優れたゴム組成物を提供することを目的としてなされた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、炭素数6～14の α -オレフィンオリゴマー及び／又はその水素化物が、上記目的に沿うゴム配合用軟化剤として使用できること、さらに、該 α -オレフィンオリゴマー及び／又はその水素化物を特定割合で配合した場合に、特に優れた物性を有するゴム組成物が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、炭素数6～14の α -オレフィンオリゴマー及び／又はその水素化物を含有することを特徴とするゴム配合用軟化剤を提供する。また、本発明は、ゴム100重量部、及び炭素数6～14の α -オレフィンオリゴマー及び／又はその水素化物5～200重量部を含有することを特徴とするゴム組成物をも提供する。

【0005】本発明の軟化剤の主成分である炭素数6～14の α -オレフィンオリゴマー及び／又はその水素化物とは、繰返し単位が炭素数6～14の α -オレフィンであるオリゴマー、該オリゴマーの水素化物、又はこれらの混合物を意味する。ここで、繰返し単位が炭素数6～14の α -オレフィンであるオリゴマーには、単独重合体だけでなく、二種以上の α -オレフィン繰返し単位で構成される共重合体が包含される。また上記混合物には、 α -オレフィンオリゴマーとその水素化物からなる混合物のほか、二種以上の α -オレフィンオリゴマーからなる混合物や、二種以上の α -オレフィンオリゴマー水素化物からなる混合物なども包含される。

【0006】 α -オレフィンオリゴマーの繰返し単位を構成する α -オレフィンとは、炭素数6～14であることが必要であり、炭素数8～12であればより好ましい。 α -オレフィンの種類は特に限定されず、脂肪族系、脂環式系、又は芳香族系のいずれであってもかまわない。 α -オレフィンの具体例としては、例えば、直鎖状脂肪族 α -オレフィンであれば、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、及び1-テトラデセンなどが挙げられ、分岐状脂肪族 α -オレフィンであれば、側鎖にアルキル基を有するもの、あるいはビニル基又はビニリデン基を有するイソ型又はネオ型のものなどが挙げられる。繰返し単位を構成する α -オレフィンのうち、好ましいものは脂肪族系であり、特に好ましいのは炭素数10の脂肪族系 α -オレフィンである。

【0007】 α -オレフィンオリゴマーの分子量は、オリゴマーと一般的に認識できるかぎり特に限定されるわけではないが、数平均分子量で通常400~1600、好ましくは500~1200、特に好ましくは500~950とする。 α -オレフィンオリゴマー及び/又はその水素化物の100℃における動粘度は、ブリード防止のために、下限を8 cSt (センチストークス) ($8 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) 以上とするのが好ましい。該動粘度が8 cSt未満の場合にはゴム組成物の表面においてブリードが発生しやすくなる。一方、該動粘度の上限は、加工性能向上のために、35 cSt ($35 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) 以下とするのが好ましく、20 cSt ($20 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) 以下とするのが特に好ましい。該動粘度が35 cStを越える場合には、配合剤や加硫剤の分散性が低下するなどのように加工性能に悪影響が出やすくなる。さらに、 α -オレフィンオリゴマー及び/又はその水素化物の蒸発減量 (JIS K2220, 150℃) は、高温下における劣化や加硫時における発煙を防止するなどの観点から、5重量%以下とするのが好ましい。以上の諸条件を考慮すると、本発明の軟化剤としては、1-デセンの4量体、5量体、又はこれらを主成分とする混合物が特に好ましい。なお、本発明で用いられる炭素数6~14の α -オレフィンオリゴマーとその水素化物は公知の化合物であり、エチレンの低重合又はワックスの熱分解によって得られた直鎖状の α -オレフィンをカチオン重合するなどの方法で製造されるが、その製造方法は特に限定されない。これらは、従来から知られている方法によって得ることができ、市販品を用いても差し支えない。

【0008】本発明の軟化剤は、上記の如き炭素数6~14の α -オレフィンオリゴマー及び/又はその水素化物を主成分とするが、50重量%未満の範囲で鉱油系や合成油系などのような通常の軟化剤が混合されていても差し支えない。また、本発明の目的を阻害しないかぎり、老化防止剤などの一般的な添加剤が配合されているもよい。

【0009】本発明の軟化剤を配合できるゴムは特に制限されず、天然ゴム、合成ゴムあるいはブレンドゴムのいずれであってもよい。合成ゴムとしては、例えば、ステレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリルゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、イソブチレン-イソプレンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、ステレオゴム、イソプレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体 (EPDM)、及びこれらをブレンドしたゴムなどが挙げられる。このうち、イソブチレン-イソプレンゴム、イソプレンゴム、及びエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体が特に好ましい。

【0010】本発明の軟化剤の配合割合の下限は、軟化

剤としての効果を充分に発揮させるために、ゴム100重量部に対して、炭素数6~14の α -オレフィンオリゴマー及び/又はその水素化物として通常5重量部以上、好ましくは50重量部以上とする。軟化剤の配合割合が5重量部未満の場合には、軟化剤としての効果を充分に発揮できないことが多い。一方、本発明の軟化剤の配合割合の上限は、製造されたゴム組成物の物性バランスを適度に保つために、ゴム100重量部に対して、炭素数6~14の α -オレフィンオリゴマー及び/又はその水素化物として通常200重量部以下、好ましくは120重量部以下とする。軟化剤の配合割合が200重量部を越える場合には、ゴム組成物の物性バランスが崩れやすくなり、例えば、硬さや引張強さが極端に低下する。

【0011】本発明においては本発明の軟化剤と共に、本発明の目的を阻害しない範囲で、充填剤・補強剤 (例えばカーボンブラック、亜鉛華、ステアリン酸、炭酸カルシウムなど)、老化防止剤・安定剤 (例えばアルデヒド-ケトン-アミン反応生成物、イミダゾール類、フェノール類、これらの誘導体など) などの通常用いられているゴム用配合剤をゴムに添加できる。また、加硫剤及び加硫促進剤も特に限定されず、例えば、硫黄類、チアゾール類、スルフェンアミド類あるいはチウラム類などの通常用いられている加硫剤を適宜使用できる。

【0012】本発明の軟化剤は、従来から知られている軟化剤と同様に使用することができる。一般的なゴム製品の加工工程に沿って説明すれば、必要に応じて素練りを行ったゴムに本発明の軟化剤、他の配合剤、加硫剤及び加硫促進剤を添加してロールミル、密閉型混合機あるいは連続型混合機などで混練し、その後、成形、組み立て、架橋 (加硫) を行って最終的なゴム製品とする。

【0013】本発明のゴム組成物は、ゴムに対して本発明の軟化剤を上記所定の割合で配合してなるゴム組成物である。このゴム組成物は、本発明の軟化剤によって特に得られる優れた物性、即ち高温下において粘弾性低下を起こしにくいという物性と、ゴム製品に要求されるその他の物性 (例えば、硬さや引張強さ) とのバランスが特によいことから、実用的にみて好ましい使用態様の一つである。本発明のゴム組成物は、上記所定の配合割合でゴムと本発明の軟化剤を混合し、さらに必要に応じて他の一般的な配合剤、加硫剤あるいは加硫促進剤などを添加すれば得られる。しかし本発明のゴム組成物には、上記操作によって得られる混合物だけでなく、混練処理後の成形体や架橋後の最終的なゴム製品も包含される。該ゴム組成物を得るための具体的方法は特に限定されるわけではなく、上述した本発明の軟化剤の使用方法に準じ、従来から知られているゴム製品の加工方法を採用すればよい。

【0014】

【実施例】更に、実施例及び比較例により、本発明を詳

細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0015】実施例及び比較例で使用した軟化剤

実施例及び比較例において、以下に示すA～E油を軟化剤として使用した。ここで、A油とB油は本発明の軟化剤に該当する。各軟化剤の性状を、第1表に示す。

①A油：1-デセンの4量体と5量体からなる α -オレフィンオリゴマー

②B油：A油80重量%、及びナフテン系鉱油20重量%からなる軟化剤

③C油：パラフィン系鉱油

④D油：パラフィン系鉱油

⑤E油：ナフテン系鉱油

【0016】

【表1】

第1表

		実施例		比較例		
		A油	B油	C油	D油	E油
密度 (g/m ³) 15℃		0.8361	0.8502	0.8722	0.8769	0.9011
粘度 (mm ² /s)	40℃	62.90	69.91	95.54	381.6	101.4
	100℃	9.600	9.500	11.25	30.10	9.031
粘度指数		135	114	104	110	43
流動点 (℃)		-52.5	-45.0	-17.5	-15.0	-27.5

【0017】実施例1

エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体 (EPDM) 100重量部に対して、軟化剤としてA油50重量部、カーボンブラック100重量部、亜鉛華5重量部、及びステアリン酸1重量部を加え、パンバリーミキサーで混練した。得られた混練物に、EPDMの100重量部を基準として更に硫黄1.5重量部、加硫促進剤Aを1重量部、及び加硫促進剤Bを0.5重量部加え、ミキシングロール機で混練し、未加硫ゴムを得た。この未加硫ゴムを、加硫プレスにて160℃、30分間、加硫成形し、加硫ゴムを得た。上記操作において、EPDMとしてはオランダDSM社製、Keltan 812 (ジエン成分：エチリデンノルボルネン) を用い、カーボンブラックとしては旭カーボン製、HAFを用い、亜鉛華としては堺化学工業製、亜鉛華3号を用い、ステアリン酸としては日本油脂製のものを用い、硫黄としては細井

化学工業製、粉末硫黄 (S₈) を用い、加硫促進剤Aとしては三新化学製、サンセラーTT (チウラム類) を用い、加硫促進剤Bとしては三新化学製、サンセラーM (チアゾール類) を用いた。該加硫ゴムの初期物性 (JIS K6301に準じ、引張強さは3号形ダンベル状試料片を使用し、硬さはA形を使用した。)、圧縮永久歪試験 (JIS K6301)、低温ねじり試験 (JIS K6301)、及び加硫工程で発生する油煙量の評価結果を第3表に示す。

【0018】実施例2～4、比較例1～6

ゴム用軟化剤の種類と配合割合を変えた以外は実施例1と同様に操作して加硫ゴムを製造し、試験を行った。各ゴム組成物の成分組成を第2表に、また試験結果を第3表に示す。

【0019】

【表2】

第2表

		配合割合（重量部）							
		軟化剤	ゴム ^{*1} (EPDM)	カーボン ブラック ^{*2}	亜鉛 華 ^{*3}	ステアリン 酸 ^{*4}	イタリ ン ^{*5}	加硫促進剤	
								A ^{*6}	B ^{*7}
実施例	1	A油 50	100	100	5	1	1.5	1	0.5
	2	A油 100	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
	3	B油 50	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
	4	B油 100	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
比較例	1	C油 50	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
	2	C油 100	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
	3	D油 50	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
	4	D油 100	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
	5	E油 50	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
	6	E油 100	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上

【0020】*1：オランダDSM社製，Keltan
812（ジエン成分：エチリデンノルボルネン）

*2：旭カーボン製，HAF

*3：堺化学工業製，亜鉛華3号

*4：日本油脂製のステアリン酸

*5：細井化学工業製，粉末硫黄（S₈）

*6：三新化学製，サンセラーTT（チウラム類）

*7：三新化学製，サンセラーM（チアゾール類）

【0021】

【表3】

第3表

		初期物性 ^{*8}		圧縮永久歪（％） ^{*9}		油煙の 観察 ^{*10}
		引張強さ (Kgf/cm ²)	硬度	室温， 48時間	120℃， 48時間	
実施例	1	157	77	10	18	◎
	2	125	59	19	28	◎
	3	158	77	10	18	◎
	4	127	60	19	29	◎
比較例	1	160	77	11	24	△
	2	134	61	19	33	△
	3	164	77	10	24	○
	4	128	61	19	33	○
	5	163	77	10	25	×
	6	126	61	19	35	×

【0022】

【表4】

第3表(続き)

		低温ねじり試験 ^{*)} (℃)		
		T ₁₀	T ₁₀₀	ガラス 転移点
実施例	1	-53.8	-64.9	-66.0
	2	-60.0	-69.5	-73.0
	3	-53.1	-64.2	-65.3
	4	-59.5	-69.0	-72.0
比較例	1	-49.0	-59.7	-56.1
	2	-51.0	-60.7	-63.9
	3	-45.5	-54.9	-53.6
	4	-49.0	-60.0	-56.7
	5	-49.0	-60.0	-56.4
	6	-52.2	-62.1	-64.5

【0023】*8, *9, *11: JIS K6301

に従った。引張強さは3号形ダンベル状試料片を使用

し、硬さはA形を使用した。

*10: ◎殆どない, ○少ない, △やや多い, ×多い

【0024】

【発明の効果】本発明のゴム配合用軟化剤は、高温環境下におかれたゴム製品の粘弾性低下を起こしにくいという特有の性質を有している。従って、該軟化剤を配合したゴム組成物は高温下において残留歪み値が増大しにくいので、高温下において生じる防振性能低下、耐久性低下などの問題を解消することができる。第3表に示された実施例の結果をしてみると、高温下での圧縮永久歪

(120℃, 48時間)は、実施例の方が比較例に比べて優れていることがわかる。本発明の軟化剤を50重量部配合した実施例(実施例1、3)と従来の軟化剤を5

0重量部配合した比較例(比較例1、3、5)の間で圧縮永久歪(120℃, 48時間)を比べてみると、実施例1と3は18%なのに対して、比較例1と3は24%であり比較例5は25%だった。また、本発明の軟化剤を100重量部配合した実施例(実施例2、4)と従来の軟化剤を100重量部配合した比較例(比較例2、4、6)の間で同様に比べてみると、実施例2は28%であり実施例4は29%なのに対して、比較例2と4は33%であり比較例6は35%だった。この結果は、本発明の軟化剤によってゴム組成物に優れた高温性能が付与されたことを裏付けるものである。

【0025】実施例の結果をみると、さらに以下の如き付随的效果も認められる。但し、本発明の本来の目的はゴム組成物に優れた高温性能を付与することであり、以下に述べる効果は、本発明が成立するための必須条件ではない。第3表の低温ねじり試験の結果をみると、低温下におけるゴム組成物の柔軟性も、実施例の方が比較例に比べて優れていることがわかる。すなわち、本発明の軟化剤を50重量部配合した実施例(実施例1、3)と従来の軟化剤を50重量部配合した比較例(比較例1、3、5)の間で比べてみても、本発明の軟化剤を100重量部配合した実施例(実施例2、4)と従来の軟化剤を100重量部配合した比較例(比較例2、4、6)の間で比べてみても、T₁₀及びT₁₀₀に達する温度はいずれも実施例の方が低い。この結果によれば、本発明の軟化剤は、低温から高温までの広い温度範囲にわたってゴム組成物の柔軟性を保持することができ、ひいては温度条件の変化に伴う物性変化が少ない高性能のゴム組成物を提供できる。

【0026】さらに第3表の油煙観察結果をみてみると、本発明の軟化剤を使用した場合には、加硫工程で発生する油煙の量が明らかに少ないという付随的效果も認められる。ゴム組成物の加硫工程で発生する油煙は悪臭あるいは刺激臭を伴うことから、その発生量はできるだけ少ない方がよい。従って、本発明には、ゴム組成物の加工工程において油煙排出装置の簡素化などを通じて作業効率の改善を図ったり、あるいは作業環境の改善を図ったりすることもできるという、もう一つの優れた効果が認められる。